

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018388

International filing date: 09 December 2004 (09.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-412119
Filing date: 10 December 2003 (10.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

12.1.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 1 0 日
Date of Application:

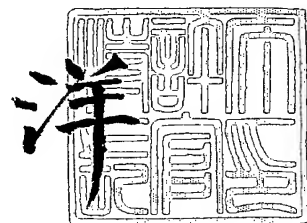
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 1 2 1 1 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 1 2 1 1 9]

出 願 人 旭化成ケミカルズ株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 X1031426
【提出日】 平成15年12月10日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08L 67/02
C08L 69/00
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内
【氏名】 前川 知文
【特許出願人】
【識別番号】 303046314
【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社
【代表者】 藤原 健嗣
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 228095
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

(A) ポリトリメチレンテレフタレートと (B) ポリカーボネートからなる熱可塑性樹脂組成物であって、該樹脂組成物を昇温した時に得られる (A) 成分の結晶化エンタルピー ΔH_{cc} が $0 \sim 15 \text{ J/g}$ であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】

該樹脂組成物の降温時の結晶化温度 T_c が、 145°C 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】

該樹脂組成物の (A) 成分含有率が、 $1 \sim 99$ 重量%であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】

該樹脂組成物の (A) 成分含有率が、 $10 \sim 50$ 重量%であることを特徴とする請求項 3 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】

(A) 成分 $50 \sim 99$ 重量部と (B) 成分 $1 \sim 50$ 重量部からなる該熱可塑性樹脂組成物 $2 \sim 99$ 重量部と、(B) 成分 $98 \sim 1$ 重量部を熔融混練することにより得られることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】

(A) 成分、(B) 成分および (C) 結晶化促進剤から得られる樹脂組成物であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 7】

(A) 成分 100 重量部に対して、(C) 成分を $0.01 \sim 100$ 重量部配合してなることを特徴とする請求項 6 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を成形してなることを特徴とする樹脂成形品。

【請求項 9】

該樹脂成形品を昇温した時に得られる (A) 成分の結晶化エンタルピー ΔH_{cc} が、 $0 \sim 15 \text{ J/g}$ であることを特徴とする請求項 8 に記載の樹脂成形品。

【請求項 10】

樹脂成形品の降温時の結晶化温度 T_c が、 145°C 以上であることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の樹脂成形品。

【請求項 11】

請求項 1～7 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法であって、(A) 成分と (B) 成分からなる樹脂組成物と (B) 成分を熔融混練する熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 12】

請求項 1～7 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物の成形方法であって、(A) 成分と (B) 成分からなる樹脂組成物と (B) 成分をブレンド後、成形加工する熱可塑性樹脂組成物の成形方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】熱可塑性樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な熱可塑性樹脂組成物に関する。本発明により提供される熱可塑性樹脂組成物は、極めて優れた機械物性、成形性を有するとともに、外観、耐衝撃性、耐熱性、高温剛性などに優れ、例えば、自動車部品材料、電気電子材料、産業資材、工業材料、家庭用品などの成形材料として好適に使用することができる。

【背景技術】

【0002】

一般に芳香族ポリエステルとポリカーボネートからなる樹脂組成物は産業界で広く使われている。中でも、ポリトリメチレンテレフタレートとポリカーボネートからなる樹脂組成物は高温物性及び耐衝撃性に優れるため、自動車部品、電気・電子部品、建築部品および工業部品としても広く使用されている。中でも、特に自動車部品においては、その優れた耐熱性からアンダーフード部品として期待されているが、近年当該分野において、耐熱性に対する要求がさらに厳しくなっており、従来のポリトリメチレンテレフタレートとポリカーボネートからなる樹脂組成物では、例えば自動車のエンジンルーム内などのような高温雰囲気下における熱時物性が不足している。

【0003】

例えば、湿熱疲労特性を改善させる目的で、ポリトリメチレンテレフタレートとポリカーボネートからなる樹脂組成物の熔融粘度安定性を規定した熱可塑性樹脂組成物が開示されている（特許文献1）。しかしながら、上記手法を用いても、依然として耐熱性や熱時剛性に関する要求特性を満たすに至っていない。

また、湿熱疲労特性を改善させる目的で、ポリトリメチレンテレフタレート中に特定量のジプロピレングリコール成分を有することを特徴とするポリトリメチレンテレフタレートとポリカーボネートからなる樹脂組成物が開示されている（特許文献2）。しかしながら、上記手段を用いても、耐熱性や熱時物性は依然として改善されない。

【特許文献1】特開2002-265771

【特許文献2】特開2002-275369

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、極めて優れた機械物性、成形性を有するとともに、外観、耐衝撃性、耐熱性、熱時剛性などに優れ、例えば、自動車部品材料、電気電子材料、産業資材、工業材料、家庭用品などの成形材料として好適に使用することができる熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、(A)ポリトリメチレンテレフタレートと(B)ポリカーボネートからなる樹脂組成物及び樹脂成形品の昇温時の結晶化エンタルピー ΔH_{cc} が特定の範囲に存在する場合に、該成形体が外観、機械物性、耐衝撃性、成形性に加え、耐熱性及び熱時剛性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

また、中でも特に結晶化温度が特定範囲に存在する場合、耐熱性に関して著しい効果を発現することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち本発明は、

1. (A)ポリトリメチレンテレフタレートと(B)ポリカーボネートからなる熱可塑性樹脂組成物であって、該樹脂組成物を昇温した時に得られる(A)成分の結晶化エンタルピー ΔH_{cc} が0~15 J/gであることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物、

2. 該樹脂組成物の降温時の結晶化温度 T_c が、 145°C 以上であることを特徴とする上記 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物、

3. 該樹脂組成物の (A) 成分含有率が、 $1 \sim 99$ 重量%であることを特徴とする上記 1 または 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物、

4. 該樹脂組成物の (A) 成分含有率が、 $10 \sim 50$ 重量%であることを特徴とする上記 3 に記載の熱可塑性樹脂組成物、

【0007】

5. (A) 成分 $50 \sim 99$ 重量部と (B) 成分 $1 \sim 50$ 重量部からなる該熱可塑性樹脂組成物 $2 \sim 99$ 重量部と、(B) 成分 $98 \sim 1$ 重量部を熔融混練することにより得られることを特徴とする上記 1～4 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物、

6. (A) 成分、(B) 成分および (C) 結晶化促進剤から得られる樹脂組成物であることを特徴とする上記 1～5 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物、

7. (A) 成分 100 重量部に対して、(C) 成分を $0.01 \sim 100$ 重量部配合してなることを特徴とする上記 6 に記載の熱可塑性樹脂組成物、

8. 上記 1～7 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を成形してなることを特徴とする樹脂成形品、

【0008】

9. 該樹脂成形品を昇温した時に得られる (A) 成分の結晶化エンタルピー ΔH_{cc} が、 $0 \sim 15 \text{ J/g}$ であることを特徴とする上記 8 に記載の樹脂成形品、

10. 樹脂成形品の降温時の結晶化温度 T_c が、 145°C 以上であることを特徴とする上記 8 または 9 に記載の樹脂成形品、

11. 上記 1～7 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法であって、(A) 成分と (B) 成分からなる樹脂組成物と (B) 成分を熔融混練する熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

12. 上記 1～7 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物の成形方法であって、(A) 成分と (B) 成分からなる樹脂組成物と (B) 成分をブレンド後、成形加工する熱可塑性樹脂組成物の成形方法。

である。

【発明の効果】

【0009】

本発明により、極めて優れた機械物性、成形性を有するとともに、外観、耐衝撃性、耐熱性、熱時剛性などに優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することが可能となった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明における (A) ポリトリメチレンテレフタレート (以下、PTT と略称することがある。) とは、酸成分としてテレフタル酸を用い、グリコール成分としてトリメチレングリコールを用いたポリエステルポリマーを示している。本発明においてトリメチレングリコールとしては、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 1-プロパンジオール、2, 2-プロパンジオール、あるいはこれらの混合物の中から選ばれるが、安定性の観点から 1, 3-プロパンジオールが特に好ましい。

【0011】

このほかに、本発明の目的を損なわない範囲で、酸成分として、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルメタンジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、ジフェニルスルフォンジカルボン酸等；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサレンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸； ϵ -オキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシエトキシ安息香酸等のオキシジカルボン酸を用い、グリコール成分として、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シ

クロヘキサンジメタノール、キシリレングリコール、ジエチレングリコール、ポリオキシアルキレングリコール、ヒドロキノンなどを一部用いて共重合することができる。共重合する場合の共重合の量は、本発明の目的を損なわない範囲であれば特に制限はないが、通常酸成分の20モル%以下、あるいはグリコール成分の20モル%以下であることが好ましい。

【0012】

また、上述のポリエステル成分に分岐成分、例えばトリカルバリル酸、トリメシン酸、トリメリット酸等の、三官能または四官能のエステル形成能を持つ酸またはグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリットなどの三官能または四官能のエステル形成能を持つアルコールを共重合してもよく、その場合にそれらは全ジカルボン酸成分の1.0モル%以下、好ましくは、0.5モル%以下、さらに好ましくは、0.3モル%以下である。更に、PTTはこれら共重合成分を2種類以上組み合わせて使用しても構わない。

【0013】

本発明に用いられるPTTの製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、特開昭51-140992号公報、特開平5-262862号公報、特開平8-311177号公報等に記載されている方法によって、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体（例えばジメチルエステル、モノメチルエステル等の低級アルキルエステル）とトリメチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とを、触媒の存在下、好適な温度・時間で加熱反応させ、更に得られるテレフタル酸のグリコールエステルを触媒の存在下、好適な温度・時間で所望の重合度まで重縮合反応させる方法が挙げられる。

【0014】

本発明に用いられるPTTは、その数平均分子量が5,000~100,000であることが好ましく、分子量分布を示す M_w/M_n が1.2~4.5であることが好ましい。さらには、分子量100,000以上の分子が、1~20%含有されることが好ましい。

数平均分子量、および分子量分布の測定方法については、例えば分子量測定の方法は、浸透圧法や末端定量法或いはGPC法（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定することができる。例えば、東ソー（株）製HLC-8120及びカラムとして昭和電工（株）HFIP804-803（30cmカラム2本）、キャリアとしてヘキサフルオロイソプロパノール（以後HFIPと呼ぶ）を用い、標準試料としてポリマーラボラトリー社製PMMAを用いて、温度40℃、流量0.6ml/分で実施することができる。

【0015】

本発明に用いられるPTTの極限粘度 $[\eta]$ は0.60以上であることが機械特性、特に靱性面から好ましく、 $[\eta]$ が0.68以上であることがより好ましく、さらに成形性、耐薬品性の観点から $[\eta]$ が0.75以上であることが最も好ましい。

極限粘度 $[\eta]$ については、オストワルド粘度計を用い、35℃、 α -クロロフェノール中にPTTをPTT/溶液=1.00g/dlになるように溶解させ、比粘度 η_{sp} を測定し、下記式により求めることができる。

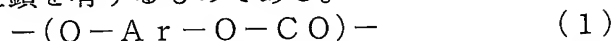
$$[\eta] = 0.713 \times \eta_{sp}/C + 0.1086$$

$$C = 1.00 \text{ g/dl}$$

【0016】

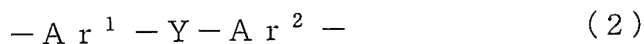
また、本発明のポリトリメチレンテレフタレートには必要に応じて、各種の添加剤、例えば、熱安定剤、消泡剤、整色剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、結晶核剤、蛍光増白剤、艶消し剤などを共重合、または混合してもよい。

本発明の（B）ポリカーボネート樹脂は、下記式（1）で表される繰り返し単位からなる主鎖を有するものである。



（式中、Arは、二価の芳香族残基であり、例えば、フェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、ピリジレンや、下記式（2）で表される基が挙げられる。）

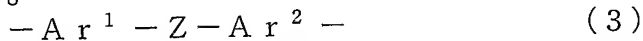
【0017】



(式中、 Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれアリーレン基であり、例えば、フェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、ピリジレン等の基を表す。 Y はアルキレン基または置換アルキレン基である。)

【0018】

また、下記式 (3) で示される二価の芳香族残基を共重合体成分として含有していても良い。

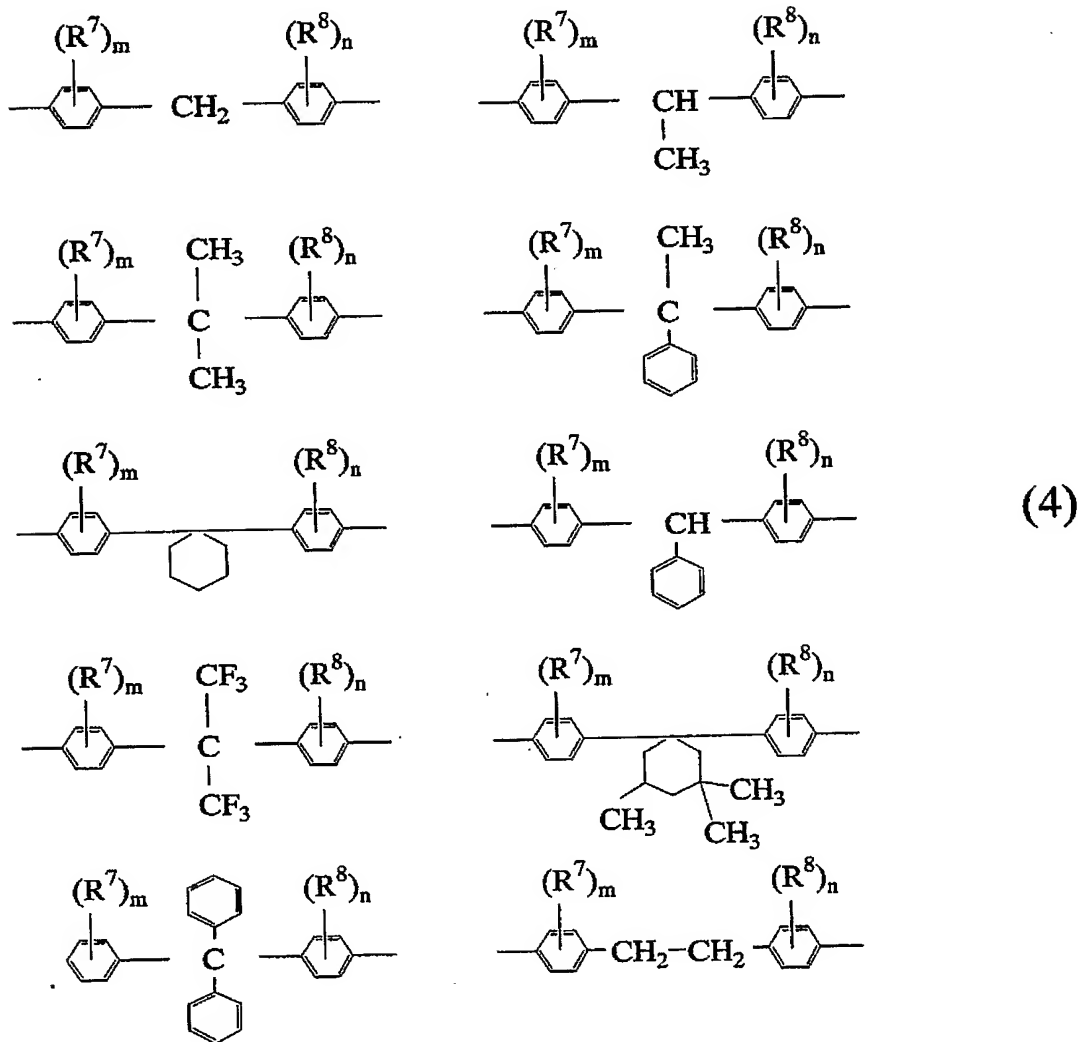


(式中 Ar^1 、 Ar^2 は式 (2) と同じ。 Z は単なる結合または $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CONR^1-$ 等の二価の基である。ただし、 R^1 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1~6 の低級アルキル基、炭素数 5~10 のシクロアルキル基、炭素数 6~30 のアリール基である。)

これら二価の芳香族残基の例としては下記式 (4) で表されるもの等が挙げられる。

【0019】

【化1】



【0020】

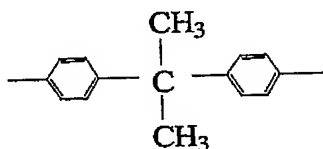
(式中、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、炭素数 1~10 のアルキル基、炭素数 1~10 のアルコキシ基、炭素数 5~10 のシクロアルキル基または炭素数 6~30 のアリール基である。 m 及び n は 1~4 の整数で、 m が 2~4 の場合には各 R^7 は

それぞれ同一でも異なるものであってもよいし、 n が2～4の場合は各 R^8 はそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。）

なかでも、下記式(5)で表される基が好ましい一例である。

【0021】

【化2】



(5)

【0022】

特に、上記の式(5)で表される基を A_r とする繰り返し単位を85モル%以上（ポリカーボネート中の全モノマー単位を基準として）含むポリカーボネートが特に好ましい。また、本発明に用いることができるポリカーボネートは、三価以上の芳香族残基を共重合成分として含有していても良い。

【0023】

ポリマー末端の分子構造は特に限定されないが、フェノール性水酸基、アリールカーボネート基、アルキルカーボネート基から選ばれた1種以上の末端基を結合することができる。これらの中で、フェノール性水酸基、フェニルカーボネート基、*p*-tertブチルフェニルカーボネート基、*p*-クミルフェニルカーボネート等が末端構造として好ましい。本願において、フェノール性水酸基末端と他の末端との比率は、特に限定されないが、よりすぐれた色調や機械的物性を得る観点からは、フェノール性水酸基末端の比率が全末端基数の20%以上であることが好ましく、20～80%の範囲にあることが更に好ましい。フェノール性末端基の比率が全末端基数の80%を超えると、熔融時の熱安定性が若干低下する傾向にある。フェノール性水酸基末端量の測定方法は、一般にNMRを用いて測定する方法（NMR法）や、チタンを用いて測定する方法（チタン法）や、UVもしくはIRを用いて測定する方法（UV法もしくはIR法）で求めることができる。

【0024】

本発明に使用される芳香族ポリカーボネート樹脂の重量平均分子量(M_w)は、耐衝撃性の点から5000以上であり、熔融流動性の点から200000以下の範囲にあることが好ましく、より好ましくは10000～60000であり、さらに好ましくは15000～40000であり、特に好ましくは18000～30000である。

重量平均分子量(M_w)の測定は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)を用いて行い、測定条件は以下の通りである。すなわち、テトラヒドロフランを溶媒とし、ポリスチレンゲルを使用し、標準単分散ポリスチレンの構成曲線から下式による換算分子量校正曲線を用いて求められる。

$$M_{PC} = 0.3591 M_{PS}^{1.0388}$$

(式中、 M_{PC} はポリカーボネートの重量平均分子量、 M_{PS} はポリスチレンの重量平均分子量)

【0025】

本発明で用いられる芳香族ポリカーボネート樹脂は、公知の方法で製造したものを使用することができる。具体的には、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体と反応せしめる公知の方法、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体（例えばホスゲン）を水酸化ナトリウム水溶液及び塩化メチレン溶媒の存在下に反応させる界面重合法（例えばホスゲン法）、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステル（例えばジフェニルカーボネート）などを反応させるエステル交換法（溶融法）、ホスゲン法または溶融法で得られた結晶化カーボネートプレポリマーを固相重合する方法〔特開平1-

158033号公報(米国特許第4,948,871号明細書に対応)、特開平1-271426号公報、特開平3-68627号公報(米国特許第5,204,377号明細書に対応)]等の方法により製造されたものが用いられる。

【0026】

好ましいポリカーボネート樹脂としては、2価フェノール(芳香族ジヒドロキシ化合物)と炭酸ジエステルとからエステル交換法にて製造された実質的に塩素原子を含まないポリカーボネート樹脂があげられる。本発明では異なる構造や分子量の2種以上の異なるポリカーボネートを組み合わせて使用することも可能である。

本発明の熱可塑性樹脂組成物を昇温した時に得られる(A)成分の結晶化エンタルピー ΔH_{cc} は、0~15 J/gである。耐熱性および熱時剛性の観点から結晶化エンタルピー ΔH_{cc} は0~10 J/gであることが好ましく、0~5 J/gであることが最も好ましい。

【0027】

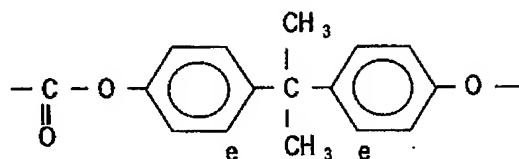
昇温時の結晶化エンタルピー ΔH_{cc} (J/g)とは、該樹脂組成物5mgを示差走査熱量測定器を使用して、窒素雰囲気下、0℃で3min保持した後、0℃から150℃まで20℃/minの昇温速度で加熱した際に現われる結晶化ピーク面積 ΔH (J/g)を樹脂組成物中或いは樹脂成形品中におけるPTT含有率(重量%) n_{PTT} で割った数値である。

$$\Delta H_{cc} = \Delta H / n_{PTT} \times 100$$

PTT含有率(重量%)は、例えば該樹脂組成物100mgをHFIP:CDCl₃=1:1に溶解させ、不溶成分をMEMBRANE FILTER(1μm、PTFE)で濾過するか、あるいは遠心分離機で不溶成分を沈殿させ取り除いた溶液を用いて、¹H-NMR測定を行い、PCのシグナルe(4H分)とPTTのシグナルc(4H分)の積分値を元に求めることが出来る。

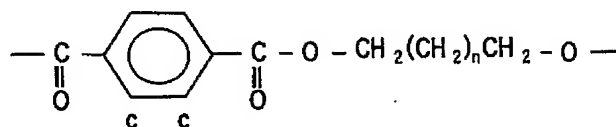
【0028】

【化3】



【0029】

【化4】



【0030】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、降温時の結晶化温度 T_c が145℃以上であることが、耐熱性および熱時剛性の観点から好ましく、155℃以上であることがより好ましく、165℃以上であることがさらに好ましく、175℃以上であることが最も好ましい。降温時の結晶化温度 T_c とは、120℃、5時間真空乾燥機で乾燥した該樹脂組成物5mgを示差走査熱量測定器を使用して、窒素雰囲気下、30℃から270℃まで20℃/minの速度で昇温し、270℃で2min保持した後、270℃から50℃まで-20℃/minの降温速度で冷却した際に現われる結晶化ピーク温度である。

【0031】

さらに本発明の熱可塑性樹脂組成物は、前記範囲の昇温時の結晶化エンタルピーを保持

した (A) ポリトリメチレンテレフタレートと (B) ポリカーボネートからなる樹脂組成物であるが、耐熱性、熱時剛性および耐衝撃性の観点から (A) 成分 1~99 重量部に対して (B) 成分 99~1 重量部であることが好ましく、(A) 成分 1~50 重量部に対して (B) 成分 99~50 重量部であることがより好ましく、(A) 成分 10~50 重量部に対して (B) 成分 90~50 重量部であることがさらに好ましく、(A) 成分 20~50 重量部に対して (B) 成分 80~50 重量部であることが最も好ましい。

【0032】

また、(B) ポリカーボネートと (A) ポリトリメチレンテレフタレートは、両者の混練温度における溶融粘度が近いことが望ましく、剪断速度 100 sec^{-1} におけるそれぞれの溶融粘度を μ (A) 及び μ (B) で表した場合、次の条件を満たすことが望ましい。

$$|\mu(A) - \mu(B)| \leq 18,000 \text{ poise}$$

この溶融粘度差は、(B) ポリカーボネートと (A) ポリトリメチレンテレフタレート樹脂との相溶化を進め、成形性および物性を発揮させるために必要である。

【0033】

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造方法は特に制限されるものではないが、該組成物の昇温時の結晶化エンタルピー ΔH_{cc} が $0 \sim 15 \text{ J/g}$ の範囲を保持するような熱可塑性樹脂組成物、さらには降温時の結晶化温度 T_c が 145°C 以上を発現するような熱可塑性樹脂組成物の製造方法として、(A) ポリトリメチレンテレフタレートと (B) ポリカーボネートからなる樹脂組成物に対して、さらに (B) ポリカーボネートをドライブレンド後溶融混練する方法が好ましく用いられる。特に、該樹脂成形品の製造方法としては、(A) 成分と (B) 成分からなる樹脂組成物に対して (B) ポリカーボネートをドライブレンドする前段工程と当該工程で得られた混合物を成形加工する後段工程とを包含する方法が好ましく用いられ、前記製造方法で製造された樹脂成形体の耐熱性および熱時剛性に関する改善効果は著しい。

【0034】

前記成形加工とは、公知の成形方法であり、例えばプレス成形、射出成形、ガスアシスト射出成形、溶着成形、押出成形、吹込成形、フィルム成形、中空成形、多層成形、発泡成形が挙げられる。また、本発明の樹脂成形体は上記に示した公知の成形方法で成形された成形体であり、形状には制限されない。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は第3成分として (C) 結晶化促進剤を添加することが、(1) 該組成物の昇温時の結晶化エンタルピー ΔH_{cc} を $0 \sim 15 \text{ J/g}$ に保持する観点及び (2) 降温時の結晶化温度を 145°C 以上に保持する観点から好ましい。

(C) 結晶化促進剤としては、該樹脂組成物の昇温時の結晶化エンタルピー及び降温時の結晶化温度が上記 (1) と (2) に示す特徴を有するものであれば、その種類に関して特に制限されるものではないが、結晶化促進効果の大きさから熱可塑性ポリエステル樹脂が好ましく用いられる。

【0035】

本発明に用いられる結晶化促進剤として好ましく用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂としては、ポリトリメチレンテレフタレート以外の熱可塑性ポリエステル樹脂であれば特に制限はなく、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸成分とエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール等の脂肪族ジオール成分とから得られる芳香族ポリエステルや、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、エイコサンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸成分とエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール等の脂肪族ジオール成分とから得られる脂肪族ポリエステルが挙げられる。上記ポリエステル樹脂は単独で用いることもできるし、2種以上の混合物を用いることができ、中

でも、特にポリエチレンテレフタレート樹脂とポリブチレンテレフタレート樹脂は (A) ポリトリメチレンテレフタレートと (B) ポリカーボネートからなる樹脂組成物の結晶化速度を著しく増加させる効果があり、より好ましく用いられる。結晶化促進剤の添加量は、耐熱性および熱時剛性の観点から、(A) ポリトリメチレンテレフタレート樹脂 100 重量部に対して、0.1~100 重量部であることが好ましく、0.1~50 重量部であることがより好ましく、0.5~30 重量部であることが最も好ましい。

【0036】

また、本願発明の熱可塑性樹脂組成物および樹脂成形体には、本願発明の目的を損なわない範囲で、剛性及び耐熱性の向上を目的として無機充填剤を配合することが可能である。無機充填剤としては目的に応じて繊維状、粉粒状、板状の無機充填剤が用いられる。

繊維状無機充填剤としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化硅素繊維、硼素繊維、チタン酸カリウムウイスキー、ウォラストナイト、さらにステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の繊維状物などの無機質繊維状物質があげられる。特に代表的な繊維状無機充填剤はガラス繊維およびカーボン繊維である。なおポリアミド、フッ素樹脂、アクリル樹脂などの高融点有機質繊維状物質も使用することができる。

【0037】

一方、粉粒状無機充填剤としてはカーボンブラック、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、硅酸カルシウム、硅酸アルミニウム、カオリン、クレイ、硅藻土、のごとき硅酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナのごとき金属の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムのごとき金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムのごとき金属の硫酸塩、その他、炭化硅素、窒化硅素、窒化硼素、各種金属粉末が挙げられる。又、板状無機充填剤としてはタルク、マイカ、ガラスフレーク、各種の金属箔等が挙げられる。

【0038】

本発明の無機充填剤はなにかんずく、ガラス繊維、ウォラストナイト、タルク、マイカ、カオリン、炭酸カルシウム、炭素繊維 (CF)、及びチタン酸カリウムウイスキーの群から選ばれた少なくとも一つの無機充填剤が好ましい。中でも、機械的特性の補強効果という観点から、ガラス繊維が最も好ましく用いられる。

これらの無機充填剤は一種又は二種以上併用することができる。繊維状無機充填剤、特にガラス繊維と粒状及び／又は板状無機充填剤の併用は特に機械的強度と寸法精度、電気的性質等を兼備する上で好ましい組み合わせである。

【0039】

また、本発明に用いられる繊維状無機充填剤の平均繊維長 (以下、L ともいう)、平均繊維径 (以下、d ともいう)、アスペクト比 (以下、 L/d ともいう) については特に限定されないが、ガラス繊維の場合、平均繊維長 (L) が $50\mu\text{m}$ 以上、平均繊維径 (d) が $5\mu\text{m}$ 以上、アスペクト比 (L/d) が 10 以上であることが高い特性を発現するという観点から最も好ましい。また炭素繊維は、平均繊維長 (L) が $100\sim 750\mu\text{m}$ 、平均繊維径 (d) が、 $3\sim 30\mu\text{m}$ 、アスペクト比 (L/d) が $10\sim 100$ であるものが好ましく用いられる。さらに、ウォラストナイトは、平均繊維径は、 $3\sim 30\mu\text{m}$ 、平均繊維長が $10\sim 500\mu\text{m}$ 、前記アスペクト比 (L/d) が $3\sim 100$ のものが好ましく用いられる。その他のタルク、マイカ、カオリン、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムウイスキーは平均粒径が $0.1\sim 100\mu\text{m}$ のものが最も好ましく用いられる。

【0040】

添加量としては、(A) + (B) 100 重量部に対して、0~100 重量部が好ましく、0~75 重量部がより好ましく、0~50 重量部がより好ましい。(C) 無機充填剤が 100 重量部を超える場合は、成形体表面の光沢が低くなる。

これらの無機充填剤は、特に表面処理を施したものが好ましく用いられる。表面処理としては公知のカップリング剤やフィルム形成剤を用いて行う。好ましく用いられるカップリング剤としては、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤があげられる。こ

れ等の化合物はあらかじめ表面処理又は収束処理を施して用いるか、又は材料調製の際同時に添加してもよい。

【0041】

シラン系カップリング剤としては、トリエトキシシラン、ビニルトリス (β -メトキシ-エトキシ) シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(1, 1-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、N- α -(アミノエチル)- α -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- α -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン (2-メトキシ-エトキシ) シラン、N-メチル- α -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- α -アミノプロピルトリエトキシシラン、トリアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-4, 5ジヒドロイミダゾールプロピルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、N, O-(ビストリメチルシリル) アミド、N, N-ビス (トリメチルシリル) ウレア等が挙げられる。

この中でも、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- α -(アミノエチル)- α -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(1, 1-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン等のアミノシランおよびエポキシシランが好ましく用いられる。

【0042】

チタン系カップリング剤は、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルトリス (ジオクチルパイロホスフェート) チタネート、テトライソプロピルビス (ジオクチルホスフェイト) チタネート、テトラオクチルビス (ジトリデシルホスファイト) チタネート、テトラ (1, 1-ジアリルオキシメチル-1-ブチル) ビス (ジトリデシル) ホスファイトチタネート、ビス (ジオクチルパイロホスフェート) オキシアセテートチタネート、ビス (ジオクチルパイロホスフェート) エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ (ジオクチルホスフェート) チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ (N-アミドエチル、アミノエチル) チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等が挙げられる。

【0043】

フィルム形成剤としては、ウレタン系ポリマー、アクリル酸系ポリマー、無水マレイン酸とエチレン、スチレン、 α -メチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、2, 3-ジクロロブタジエン、1, 3-ペンタジエン、シクロオクタジエンなどの不飽和単量体とのコポリマー、エポキシ系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、酢酸ビニル系ポリマー、ポリエーテル系ポリマーなどの重合体を挙げることが出来る。これらの中でも、エポキシ系ポリマー、ウレタン系ポリマー、アクリル酸系ポリマー、ブタジエン無水マレイン酸コポリマー、エチレン無水マレイン酸コポリマー、スチレン無水マレイン酸コポリマー、及び、これらの混合物が好ましく用いられる。

更に、本願発明の熱可塑性樹脂組成物及び樹脂成形体には衝撃特性の向上を目的として、衝撃性改良剤を添加することが可能である。

【0044】

衝撃性改良剤としては、ゴム様のコア上に一つ以上のシェルをグラフとさせて構成されているコア-シェルポリマーが挙げられる。コアとなるゴム成分としては、ブタジエンゴム、ブタジエン-アクリル複合ゴム、アクリルゴム、アクリル-シリコン複合ゴム、イソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、スチレン-プロプレングム、ニトリルゴム、エチレン-アクリルゴム、シリコンゴム、エピクロロヒドリンゴム、フッ素ゴムおよびこれらの不飽和結合部分に水素が添加した形のものを挙げることができる。

。一方のシェル成分としては、ビニル芳香族化合物、シアン化ビニル、アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸およびこれらの共重合可能なビニル化合物を挙げることができる。ビニル芳香族化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、アルコキシスチレン、ハロゲン化スチレン等を挙げることができる。また、アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル等を挙げることができる。さらに、上記コア及び/またはシェルは架橋剤及び/またはグラフト剤として機能し得る多官能性化合物を含んでいることが好ましい。

【0045】

オレフィンアクリレート、オレフィン-ジエンターポリマーのようなオレフィンを含有するコポリマーも衝撃性改良剤として使用することができる。オレフィンアクリレートコポリマーとしてはエチレン-エチルアクリレートコポリマーであるDPD-6169(Union Carbide社)が挙げられる。また、オレフィン-ジエンターポリマーとしては、エチレン-プロピレン-ジエン系ターポリマーであるEPYSN704(Copolymer Rubber Company社)が挙げられる。

また、ゴム質の各種ポリマーやコポリマーも衝撃性改良剤として用いることができる。例としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエン-アクリル複合ゴム、アクリルゴム、アクリル-シリコン複合ゴムが挙げられる。

【0046】

更に、スチレン含有ポリマーも衝撃性改良剤として好ましく用いられる。例としては、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン(ABS)、スチレン-アクリロニトリル(AS)、アクリロニトリル-ブタジエン、 α -メチルスチレン、スチレン-ブタジエン、スチレン-ブタジエン-スチレン(SBS)、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン、メタクリレート-ブタジエン-スチレン(MBS)、その他耐衝撃性のスチレン含有ポリマーが挙げられる。

その他衝撃性改良剤としては、各種エラストマー性物質、たとえば有機シリコンゴム、エラストマー性フルオロ炭化水素、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、ポリエーテルアミドエラストマー、ランダムブロックポリシロキサン-ポリカーボネート、ランダムブロックポリシロキサン-ポリカーボネートコポリマー等が挙げられる。

【0047】

本発明の樹脂組成物あるいは樹脂成形体に、さらに成形性改良剤を添加するとより本発明の目的に合致した樹脂組成物あるいは樹脂成形体を得られる。成形性改良剤としては、リン酸エステル類、亜リン酸エステル類、高級脂肪酸類、高級脂肪酸金属塩類、高級脂肪酸エステル類、高級脂肪酸アミド化合物類、ポリアルキレングリコールあるいはその末端変性物類、低分子量ポリエチレンあるいは酸化低分子量ポリエチレン類、置換ベンジリデンソルビトール類、ポリシロキサン類、カプロラクトン類が挙げられるが、特に好ましいのは、(x)高級脂肪酸類、(y)高級脂肪酸金属塩類、(z)高級脂肪酸エステル類である。以下これら成形性改良剤について詳細に説明する。

【0048】

(x) 高級脂肪酸類

高級脂肪酸類としては、高級飽和脂肪酸類、高級不飽和脂肪酸類あるいはこれらの混合物が好ましく用いられる。

(x-1) 高級飽和脂肪酸類

高級飽和脂肪酸類は、例えばカプリン酸、ウラデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸など、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

【0049】

(x-2) 高級不飽和脂肪酸類

高級不飽和脂肪酸類としては、炭素数が6～22の不飽和脂肪酸が好ましく用いられ、中でも、より好ましいものとしては、例えばウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビル酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、ステアロール酸、2-ヘキサデセン酸、7-ヘキサデセン酸、9-ヘキサデセン酸、ガドレイン酸、ガドエライジン酸、11-エイコセン酸など、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

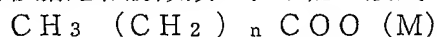
【0050】

(y) 高級脂肪酸金属塩類

高級脂肪酸金属塩類としては、高級飽和脂肪酸金属塩類、高級不飽和脂肪酸金属塩類あるいはこれらの混合物が好ましく用いられる。

(y-1) 高級飽和脂肪酸金属塩類

高級飽和脂肪酸類は、下記一般式で示される。



ここで、 $n=8\sim30$ であり、金属元素(M)が、元素周期律表の1A、2A、3A族元素、亜鉛、アルミニウムなどが好ましく用いられる。

中でも、より好ましいものとしては、例えばカプリン酸、ウラデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸のリチウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、亜鉛塩、アルミニウム塩など、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

【0051】

(y-2) 高級不飽和脂肪酸金属塩類

高級不飽和脂肪酸金属塩類としては、炭素数が6～22の不飽和脂肪酸と、元素周期律表の1A、2A、3A族元素、亜鉛、アルミニウムなどとの金属塩が好ましく用いられ、中でも、より好ましいものとしては、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビル酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、ステアロール酸、2-ヘキサデセン酸、7-ヘキサデセン酸、9-ヘキサデセン酸、ガドレイン酸、ガドエライジン酸、11-エイコセン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、亜鉛塩、アルミニウム塩など、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

【0052】

(z) 高級脂肪酸エステル類

本発明における高級脂肪酸エステル類は、高級アルコールと高級脂肪酸とのエステル、あるいは多価アルコールと高級脂肪酸とのエステル、あるいはこれらの混合物が好ましく用いられる。

【0053】

(z-1) 高級アルコールと高級脂肪酸とのエステル類

高級アルコールと高級脂肪酸とのエステル類として、好ましいのは、炭素数8以上の脂肪族アルコールと炭素数8以上の高級脂肪酸とのエステル類である。好ましい高級脂肪酸エステル類としては、例えばラウリルラウレート、ラウリルミリステート、ラウリルパルミテート、ラウリルステアレート、ラウリルベヘネート、ラウリルリグノセレート、ラウリルメリセート、ミリスチルラウレート、ミリスチルミリステート、ミリスチルステアレート、ミリスチルベヘネート、ミリスチルリグノセレート、ミリスチルメリセート、パルミチルラウレート、パルミチルミリステート、パルミチルステアレート、パルミチルベヘネート、パルミチルリグノセレート、パルミチルメリセート、ステアリルラウレート、ステアリルミリステート、ステアリルパルミテート、ステアリルステアレート、ステアリルベヘネート、ステアリルアラキネート、ステアリルリグノセレート、ステアリルメリセート、アイコシルラウレート、アイコシルパルミテート、アイコシルステアレート、アイコシルベヘネート、アイコシルリグノセレート、アイコシルメリセート、ベヘニルラウレー

ト、ベヘニルミリステート、ベヘニルパルミテート、ベヘニルステアレート、ベヘニルベヘネート、ベヘニルアラキネート、ベヘニルメリセート、テトラコサニルラウレート、テトラコサパルミテート、テトラコサニルステアレート、テトラコサニルベヘネート、テトラコサニルリグノセレート、テトラコサニルセロテート、セロチニルステアレート、セロチニルベヘネート、セロチニルセロチネート、メリシルラウレート、メリシルステアレート、メリシルベヘネート、メリシルメリセートなど、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

【0054】

(z-2) 多価アルコールと高級脂肪酸とのエステル類

多価アルコールと高級脂肪酸の部分エステル類は、多価アルコールとして、例えばグリセリン、1,2,3-ブタントリオール、1,2,3-ペンタントリオール、エリスリット、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、マニトール、ソルビトールなどが好ましく用いられ、また高級脂肪酸としては、例えばカプリン酸、ウラデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸などが好ましく用いられる。

【0055】

これら多価アルコールと高級脂肪酸とのエステル類は、モノエステル類、ジエステル類またはトリエステルのいずれであってもかまわない。より好ましいものとしては、例えばグリセリンモノラウレート、グリセリンモノミリステート、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノベヘネート、グリセリンモノリグノセレート、グリセリンモノメリセートなどの高級脂肪酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールモノまたはジラウレート、ペンタエリスリトールモノまたはジラウレート、ペンタエリスリトールモノまたはジパルミテート、ペンタエリスリトールモノまたはジミリステート、ペンタエリスリトールモノまたはジステアレート、ペンタエリスリトールモノまたはジベヘネート、ペンタエリスリトールモノまたはジリグノセレート、ペンタエリスリトールモノまたはジメリセートなどのペンタエリスリトールのモノまたはジ高級脂肪酸エステル、トリメチロールプロパンモノまたはジラウレート、トリメチロールプロパンモノまたはジミリステート、トリメチロールプロパンモノまたはジパルミテート、トリメチロールプロパンモノまたはジステアレート、トリメチロールプロパンモノまたはジベヘネート、トリメチロールプロパンモノまたはジリグノセレート、トリメチロールプロパンモノまたはジメリセートなどのトリメチロールプロパンのモノまたはジ高級脂肪酸エステルが挙げられる。

【0056】

また、ソルビタンモノ、ジまたはトリラウレート、ソルビタンモノ、ジまたはトリミリステート、ソルビタンモノ、ジまたはトリスステアレート、ソルビタンモノ、ジまたはトリベヘネート、ソルビタンモノ、ジまたはトリリグノセレート、ソルビタンモノ、ジまたはトリメリセートなどのソルビタンモノ、ジ、またはトリ高級脂肪酸エステル、マンニタンモノ、ジまたはトリラウレート、マンニタンモノ、ジまたはトリミリステート、マンニタンモノ、ジまたはトリパルミテート、マンニタンモノ、ジまたはトリスステアレート、マンニタンモノ、ジまたはトリベヘネート、マンニタンモノ、ジまたはトリリグノセレート、マンニタンモノ、ジまたはトリメリセレートなどのマンニタンモノ、ジまたはトリ高級脂肪酸エステルなど、あるいはこれらの混合物を挙げるができる。

【0057】

これら(x)高級脂肪酸類、(y)高級脂肪酸金属塩類、(z)高級脂肪酸エステル類の配合量は、本発明のPTT樹脂組成物中のPTT100重量部に対して、0.001~5重量部であることが好ましく、より好ましくは0.01~3重量部である。前記の成形性改良剤の配合量が、0.001重量部未満の場合には、成形加工性が本発明の目的を達成するまでに向上せず好ましくなく、また5重量部を越える場合には、成形品表面に、銀

状を発生させたり、成形品の機械的物性を低下させる傾向にあるので好ましくない。

本発明では、本発明の特徴および効果を損なわない範囲で必要に応じて他の樹脂または添加剤、例えば、酸化防止剤、難燃剤、可塑剤、難燃助剤、耐候（光）性改良剤、スリッパ剤、各種着色剤等を添加してもかまわない。

【0058】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、各種成形加工性に優れるため、公知の成形方法、例えばプレス成形、射出成形、ガスアシスト射出成形、溶着成形、押出成形、吹込成形、フィルム成形、中空成形、多層成形、発泡成形などを用いて良好に成形加工ができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、従来の熱可塑性樹脂組成物と比較し、極めて優れた機械物性、成形性を有するとともに、外観、耐衝撃性、耐熱性、熱時剛性などに優れるため、例えば、自動車部品材料、電気電子材料、産業資材、工業材料、家庭用品などの成形材料として好適に使用することができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は樹脂ペレットおよび樹脂成形品を包含するものである。樹脂成形品とは各種公知の上記成形方法で成形された成形体を指す。

【実施例】

【0059】

以下実施例により本発明の効果を更に詳細に説明する。ただし本発明はこれらの例に限ら限定されるものではない。なお、使用した熱可塑性樹脂およびその配合剤は下記のとおりである。

・PTT1：ポリトリメチレンテレフタレート樹脂。

極限粘度 $[\eta] = 1.10 \times dl/g$ のポリトリメチレンテレフタレート

極限粘度 $[\eta]$ については、オストワルド粘度計を用い、35℃、o-クロロフェノール中に（A）ポリトリメチレンテレフタレート樹脂が1.00g/dlになるように溶解させ、比粘度 η_{sp} を測定し、下記式により求めた。

$$[\eta] = 0.713 \times \eta_{sp} / C + 0.1086$$

$$C = 1.00 g/dl$$

【0060】

・PTT2：ポリトリメチレンテレフタレート樹脂

極限粘度 $[\eta] = 0.89 \times dl/g$ のポリトリメチレンテレフタレート

・PTT3：ポリトリメチレンテレフタレート樹脂

極限粘度 $[\eta] = 0.72 \times dl/g$ のポリトリメチレンテレフタレート

・PTT4：ポリトリメチレンテレフタレート樹脂

極限粘度 $[\eta] = 0.65 \times dl/g$ のポリトリメチレンテレフタレート

・PET1：ポリエチレンテレフタレート樹脂 NEH-2050 ユニチカ社製

・PBT1：ポリブチレンテレフタレート樹脂 ジュラネックス2002 ウィンテック社製

【0061】

・PC1：ポリカーボネート樹脂 ユーピロンS-2000 三菱エンジニアリングプラスチック社製

・GF1：ガラス繊維 T-187 日本電気硝子社製 エポキシ集束処理 繊維径13 μm

・MF1：タルク MS-P 日本タルク社製

・EL1：MBS スチレン-ブタジエンコアとポリメチルメタクリレートシエルのコア-シエル型衝撃性改良剤（ブタジエン含有量：70重量%）

・W1：モンタン酸の部分ケン化エステルWAX Licowax OP

なお、以下の実施例、比較例において記載した物性評価は、以下のように行った。

【0062】

1. 成形品の作成および物性

成形品は、射出成形機を用いて作成した。装置は日精樹脂（株）製PS40E、金型温度80℃に設定し、射出20秒、冷却20秒の射出成形条件で、成形品を得た。なお、シ

リンダー温度は255℃に設定した。

(1-1) 昇温時の結晶化エンタルピー ΔH_{cc} (J/g)

上記成形条件で成形したISOダンベル片5mgを、示差走査熱量測定器を使用して、0℃で3min保持した後、0℃から200℃まで20℃/minの昇温速度で加熱した際に現われる結晶化ピーク面積 ΔH (J/g)を樹脂成形品中におけるPTT含有率(重量%) n_{PTT} で割った数値を ΔH_{cc} とした。PTTの代わりにPBTを用いた場合には、同様にPBT(重量%) n_{PBT} 含有率で割った数値を ΔH_{cc} とした。また、PTTとPETあるいはPTTとPBTを併用した場合は、PTTとPETを含めた含有率(重量%) $n_{PTT+PET}$ あるいはPTTとPBTを含めた含有率(重量%) $n_{PTT+PBT}$ で割った数値を ΔH_{cc} とした。

$$\Delta H_{cc} = \Delta H / n \times 100 \quad (n = n_{PTT}, \quad n_{PBT}, \quad n_{PTT+PET}, \quad n_{PTT+PBT})$$

PTT(PBT)含有率(重量%)は、上記試験片100mgをHFIP:CDCl₃=1:1に溶解させ、不溶成分をMEMBRANE FILTER(1μm、PTFE)で濾過した後の溶液を用いて、¹H-NMR測定を行い、PCのシグナルe(4H分)とPTT(PBT、PET)のシグナルc(4H分)の積分値から求めた。

濾過して取り除いた不要成分は真空乾燥後重量を測定し、PTT(PBT、PET)含有率を求める際に用いた。

【0063】

(1-2) 降温時の結晶化温度 T_c (℃)

上記成形条件で成形したISOダンベル片1mm角の大きさに刻み、120℃、5時間真空乾燥機で乾燥した後、該成形品5mgを示差走査熱量測定器を使用して、窒素雰囲気下、30℃から270℃まで20℃/minの速度で昇温し、270℃で2min保持した後、270℃から50℃まで-20℃/minの降温速度で冷却した。前記冷却過程で出現する結晶化ピーク温度を結晶化温度 T_c とした。

【0064】

(1-3) 引張強度(MPa)

ISO 527-1に準じて行った。

(1-4) 曲げ弾性率(GPa) (23℃、70℃)

ISO短冊片を23℃あるいは70℃の温度で1時間保持した後、測定を行った。ISO 178に準じて行った。

(1-5) ノッチ付きシャルピー衝撃強度(KJ/m²)

ISO 179に準じて行った。

(1-6) 荷重たわみ温度(℃)

ISO 75-1に準じて行った。荷重は0.46MPaで行った。

【0065】

[実施例1~17、および比較例1~4]

PTT2、PC1、GF1、MF1、EL1、W1を表1に示した配合比でドライブレンドし、2軸押出機(東芝機械(株)製:TEM58)を用いて熔融混練した。スクリュウ回転数300rpm、シリンダー温度280℃(先端ノズル付近のポリマー温度は、290℃であった)、押出速度150Kg/hr(滞留時間1分)、減圧度は0.04MPaで押出を行った。先端ノズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷・カッティングを行いペレットとした。該ペレットを其々Blend1~6とした。

【0066】

PTT1~PTT4、Blend1~6、PET1、PBT1、PC1を表2、および3に示した配合比でドライブレンドし、2軸押出機(東芝機械(株)製:TEM58)を用いて熔融混練した。スクリュウ回転数300rpm、シリンダー温度280℃(先端ノズル付近のポリマー温度は、300℃であった)、押出速度150Kg/hr(滞留時間1分)、減圧度は0.04MPaで押出を行った。先端ノズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷・カッティングを行いペレットとした。該ペレットを120℃で5時間

、除湿型乾燥機で乾燥した後、上記に示す射出成形方法で試験片を作成した。実施例 11～16、比較例 1、2、4 においてはこの試験片を其々表 2 に表記の温度条件で熱風循環型乾燥機中で 10 分間エージング処理させた。各実施例および比較例に表記の通り、エージング未処理品あるいはエージング処理品の試験片を用い、上記測定方法に従って、解析および諸特性の測定した。

【0067】

【表 1】

	Blend1	Blend2	Blend3	Blend4	Blend5	Blend6
重量%	70	80	63	49	49	48.8
PTT2						
PC1	30	20	27	21	21	21
GF1				20		
MF1					20	20
EL1			10	10	10	10
W1						0.2
重量%						

【0068】

【表 2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
単位												30					
重量%								29.7	20	29.7	20		30	30	30		
重量%																30	
重量%																	30
重量%																	
重量%	43																
Blend1																	
Blend2		38															
Blend3			46	60													
Blend4					51												
Blend5						51											
Blend6							51										
PET1								0.3	10								
PBT1										0.3	10						
PC1	57	62	54	40	49	49	49	70	70	70	70	100	100	80	60	100	100
エージング温度	処理無し	処理無し	処理無し	処理無し	処理無し	処理無し	処理無し	処理無し	処理無し	処理無し	処理無し	100	100	80	60	100	100
ΔH _{cc}	3.8	3.5	3.5	2.1	2.8	2.9	2.7	0.4	3.8	1.2	0.4	0	0	4.2	12.8	0	0
T _g	191	192	188	190	192	192	191	194	191	182	183	142	141	141	141	141	141
引張強度	64	64	62	62	91	70	71	66	65	64	63	64	64	64	64	64	64
曲げ弾性率 23℃	2.55	2.56	2.47	2.51	4.11	4.03	4.05	2.58	2.58	2.57	2.55	2.59	2.59	2.58	2.55	2.58	2.59
70℃	1.83	1.82	1.76	1.81	2.95	2.91	2.90	1.84	1.88	1.83	1.80	1.83	1.82	1.80	1.73	1.80	1.79
シャルピー衝撃強度	10.4	10.3	18.1	13.5	11.8	10.1	10.0	10.3	10.1	10.4	11.3	9.4	9.2	9.8	10.0	9.0	8.2
荷重たわみ温度 (0.46MPa)	136	136	133	134	145	140	141	136	136	135	133	136	136	134	131	135	135

【0069】

【表3】

	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
PTT1	重量%				
PTT2	重量%	30	30	30	
PTT3	重量%				
PTT4	重量%				
Blend1	重量%				
Blend2	重量%				
Blend3	重量%				
Blend4	重量%				
Blend5	重量%				
Blend6	重量%				
PET1	重量%				30
PBT1	重量%				70
PCI	重量%	70	70	70	100
エージング温度	℃	40	20	処理無し	
ΔHcc	J/g	17.2	17.7	17.8	0
Tc	℃	141	141	141	182
引張強度	MPa	64	64	64	63
曲げ弾性率 23℃	GPa	2.50	2.47	2.44	2.44
70℃	GPa	1.61	1.61	1.60	1.69
シャルピー衝撃強度	kJ/m ²	10.5	10.8	10.8	10.5
荷重たわみ温度(0.46MPa)	℃	127	127	127	107

【産業上の利用可能性】

【0070】

自動車外装・外板部品、自動車内装部品、自動車アンダーフード部品、二輪車用部品、家具用部品、OA機器分野用品、電子電器用部品、工業用部品など、各種用途に求められている高性能化・高機能化という要求の解決にも大きく貢献できることが期待される。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】極めて優れた機械物性、成形性を有するとともに、外観、耐衝撃性、耐熱性、熱時剛性などに優れ、例えば、自動車部品材料、電気電子材料、産業資材、工業材料、家庭用品などの成形材料として好適に使用することのできる熱可塑性樹脂組成物の提供。

【解決手段】(A) ポリトリメチレンテレフタレートと (B) ポリカーボネートからなる樹脂組成物の昇温時の結晶化エンタルピー ΔH_{cc} が、 $0 \sim 15 \text{ J/g}$ である熱可塑性樹脂組成物。

【選択図】選択図なし

特願 2 0 0 3 - 4 1 2 1 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 3 0 4 6 3 1 4]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号

氏 名

旭化成ケミカルズ株式会社